

УДК 621.357

М.О. Глушкова, М.В. Ведь, М.О. Козяр, С.І. Руднева

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННІ КІНЕТИКИ ВІДНОВЛЕННЯ СПЛАВУ Co-Mo-Zr З ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”

Проаналізовано можливість електроосадження потрійного сплаву кобальт-молібден-цирконій з полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту. Досліджено кінетичні закономірності відновлення кобальту з цитратного та з пірофосфатного електролітів.

Вступ

У час стрімкого розвитку нових напрямів в енергетиці, мікроелектроніці, природоохоронних технологіях створення компактного обладнання та приладів неможливе без використання новітніх матеріалів з широким спектром функціональних властивостей. Одним із шляхів їх створення є формування на поверхні традиційних конструкційних матеріалів тонких шарів електролітичних покриттів, які дозволяють підвищити характеристики міцності, збільшити діапазон температур використання, надати матеріалами набір нових цінних властивостей [1].

Для розширення можливості використання електролітичних покриттів, окрім чистих металів, використовують сплави з двох або більше компонентів. На даний момент відома велика кількість бінарних (кобальт-молібден, кобальт-нікель, кобальт-хром тощо) і потрійних (залізо-кобальт-нікель, кобальт-молібден-фосфор, нікель-кобальт-бор та ін.) сплавів на основі кобальту з різними властивостями [2, 3]. Особливий інтерес представляють сплави металів, які досить складно осадити з водних розчинів в чистому вигляді (вольфрам, молібден, цирконій, ніобій та ін.), але за певних умов їх можна співосадити з іншими металами, у тому числі й з кобальтом [4].

Фізико-механічні та функціональні властивості багатокомпонентних сплавів істотно залежать від їх елементного та фазового складу, які, в свою чергу, визначаються природою електроліту, що застосовується для їх осадження, і умовами їх формування. Проте кінетика та механізм процесів спільного відновлення металів на катоді з утворенням електролітичних сплавів вивчені в недостатній мірі, що робить актуальним проведення досліджень у цьому напрямку.

Експериментальна частина

Дослідження кінетичних закономірностей електроосадження сплаву Co-Mo-Zr проводили на платинових електродах в розчинах на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄. Кислотність робочих розчинів контролювали рН-метром рН-150 М зі скляним електродом ЭСЛ-6307. Дослідження проводили за трьохелектродною схемою з використанням хлорид-срібного електроду порівняння ЭВ-1М1. Потенціали

наведені відносно нормального водневого електрода. Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8, швидкість розгортки потенціалу варіювали в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Аналіз отриманих результатів

Відновлення окремих складових сплаву відбувається за різними механізмами, зокрема для молібдену (VI) і цирконію (IV) цей процес імовірно буде ступінчастим [5]. Найбільш проблематичним виглядає залучення цирконію до сплаву з кобальтом і молібденом внаслідок різниці потенціалів на рівні $-1,3 \dots -1,7$ В.

Встановлено, що залежно від величини рН істотно змінюються ступінь протонування і концентрація частинок, у зв'язку з чим в координацію залучаються або депротонованні ліганди $P_2O_7^{4-}$ (Piro⁴⁻) і $C_6H_5O_7^{3-}$ (Cit³⁻), або частинки різного ступеня протонування $HPiro^{3-}$ (HCit²⁻) і H_2Piro^{2-} (H_2Cit^-) [1].

Дослідження показали, що найбільш сприятливим є інтервал рН 7 – 9. У цьому випадку, утворюються досить міцні комплекси з кобальтом ($pK[CoPiro]^{2-} = 6,1$; $pK[CoCit]^- = 5,0$). Втім у лужному середовищі зростає імовірність утворення нерозчинних гідроксидів кобальту, внаслідок чого відбувається погіршення якості покриттів, що й обумовлює необхідність постійного коригування рН.

Крім того, рН електроліту істотно впливає на іонні рівноваги в розчинах молібдатів [5], причому з ростом лужності відбувається перехід від полі- до мономолібдатів, розміри яких, а також здатність до утворення гетероядерних комплексів і відновлення істотно вище всіх інших форм.

Різниця констант стійкості комплексів є першим кроком до зближення потенціалів і забезпечення співосадження металів (Co, Mo, Zr), і особливо, включення цирконію до складу покриття та відновлення оксоаніонів (MoO_4^{2-}). Збільшення ж ступеня протонування ліганду призводить до зниження стійкості комплексів і нівелюванню вкладу ліганду.

Аналіз катодних поляризаційних залежностей відновлення кобальту з цитратних електролітів показує, що у порівнянні з фоновим електролітом потенціали піків і напівпіків зміщуються в позити-

вну область на 0,7 ... 0,8 В. Зі збільшенням концентрації цитрату натрію в розчині від 0,05 до 0,1 моль/дм³ на поляризаційних залежностях в інтервалі потенціалів -0,36...-0,39 В з'являється другий пік (рис. 1, залежності 2 і 3). Крім того, слід зазначити, що з підвищенням $c(\text{Cit}^{3-})$ від 0,02 до 0,1 моль/дм³ густина струму піку закономірно знижується при одній і тій же швидкості розгортки потенціалу. рН у даному розчині складає 7 – 7,5. Отже, можна припустити, що в електродній реакції беруть участь комплекси складу $[\text{CoCit}]^-$.

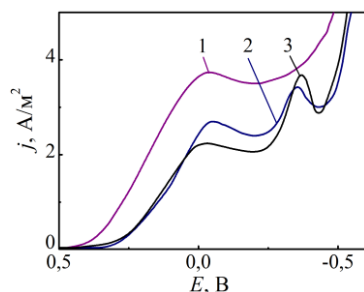


Рис. 1 – Катодні поляризаційні залежності на платиновому електроді в розчині, моль/дм³: 1 Na_2SO_4 і 0,01 CoSO_4 при концентрації Na_3Cit , моль/дм³: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; $s = 5$ мВ/с, рН 7

Аналіз катодних поляризаційних залежностей відновлення кобальту з пірофосфатних електролітів свідчить про те, що у порівнянні з фоновим електролітом струм піку відновлення кобальту зменшується, а потенціали піків і напівпіків зміщуються в позитивну область на 0,95 – 0,97 В. При концентрації пірофосфату калію в розчині 0,05 моль/дм³ (співвідношення $\text{Co} : \text{Piro}^{4-} 1 : 5$) на поляризаційній залежності при потенціалі -0,4 В з'являється післяпік (рис. 2, залежність 3). Подальше підвищення концентрації пірофосфату до 0,1 моль/дм³ (співвідношення $\text{Co} : \text{Piro}^{4-} 1 : 10$) приводить до появи на поляризаційній залежності двох хвиль при потенціалах -0,25 і -0,43 В відповідно (рис. 2, залежність 4). При цьому при концентраціях Piro^{4-} 0,05 і 0,1 моль/дм³ струм першого піку однаковий, та перевищує густина струму піку при $c(\text{Piro}^{4-}) = 0,02$ моль/дм³, тобто зі збільшенням концентрації пірофосфат-іонів від 0,02 до 0,1 моль/дм³ густина струму зростає. Такий характер залежностей вказує на змінення складу комплексних частинок, які розряджаються на катоді. Так при співвідношенні кон-

центрацій комплексотвірник : ліганд 1 : 2 утворюються здебільшого комплекси з координаційним числом 4 складу $[\text{CoPiro}]^{2-}$, тоді як при значному надлишку ліганду за співвідношення $\text{Co} : \text{Piro}^{4-} 1 : (5 - 10)$ координаційне число зростає та, відповідно утворюються комплекси складу $[\text{CoPiro}_2]^{6-}$.

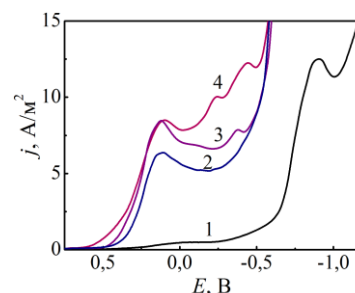


Рис. 2 – Катодні поляризаційні залежності на платиновому електроді в розчині, моль/дм³: 1 Na_2SO_4 і 0,01 CoSO_4 при концентраціях K_4Piro , моль/дм³: 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,1; $s = 20$ мВ/с, рН 8,5

Висновки

На підставі дослідження кінетичних закономірностей виявлено, що в електродній реакції беруть участь комплекси складу $[\text{CoCit}]^-$ та $[\text{CoPiro}_2]^{6-}$. Це свідчить, що кобальт з молібденом співосаджуються з гетероядерних комплексів $[\text{CoMoO}_4\text{Cit}]^{2-}$ і $[\text{CoMoO}_4\text{Piro}]^{4-}$, за рахунок чого потенціал зсувається в негативному напрямку та досягає інтервалу відновлення ZrO^{2+} .

Список литературы:

1. Ведь М.В. Каталитичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: моногр. / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010.
2. Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама: получение и свойства. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 164с.
3. Ved' M. Electrodeposition of functional cobalt-silver and cobalt-tungsten alloys / M.Ved, N. Sakhnenko, M. Glushkova, T. Bairachna // Chemistry & Chemical Technology (Lviv), 2014. – Vol.8, № 3. – P.275 – 281.
4. Ведь М.В. Влияние режимов электролиза на состав и морфологию тернарных сплавов Co-Mo-W(Zr, Ag) / М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, М.А. Глушкова, Ю.К. Гапон, М.А. Козяр // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2013. – № 4. – С. 140 – 144.
5. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ. / М. С. Поп. – Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1990. – 232 с.

SOME ASPECT OF KINETICS RESEARCH OF THE Co-Mo-Zr ALLOY RECOVERY FROM POLILIGAND ELECTROLYTES

M.A. Glushkova, M.V.Ved, M.O. Kozyar, S.I. Rudneva

The possibility of electrodeposition of the ternary cobalt-molybdenum-zirconium alloy from poliligand citrate-pyrophosphate electrolyte has been analyzed. Kinetic regularities of cobalt recovery from citrate and pyrophosphate electrolytes were studied.

Key words: cobalt-molybdenum-zirconium alloy, citrate solution, pyrophosphate solution.